

PHASE SHIFT MASK AND PHASE SHIFT MASK BLANK

Patent Number: JP2001056545
Publication date: 2001-02-27
Inventor(s): NOZAWA JUN;; MITSUI HIDEAKI;; TAKEUCHI MEGUMI
Applicant(s): HOYA CORP
Requested Patent: ☐ JP2001056545
Application Number: JP20000148923 20000519
Priority Number(s):
IPC Classification: G03F1/08; G03F7/20; H01L21/027
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a halftone type phase shift mask and phase shift mask blanks adaptable to the shortening of the wavelength of light for exposure to 100-250 nm and to particularly obtain a mask having the desired transmittance to the wavelength of light for inspection and suitable for practical use.

SOLUTION: The halftone type phase shift mask blank has a translucent film (halftone phase shifter film) 2 containing silicon, palladium and at least one selected from nitrogen, oxygen and hydrogen, and the silicon and palladium contained in the translucent film satisfy the relation of the expression.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-56545

(P2001-56545A)

(43) 公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 1/08		G 0 3 F 1/08	A 2 H 0 9 5
7/20	5 2 1	7/20	5 2 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 P

審査請求 有 請求項の数29 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2000-148923 (P2000-148923)

(22) 出願日 平成12年5月19日 (2000.5.19)

(31) 優先権主張番号 特願平11-165902

(32) 優先日 平成11年6月11日 (1999.6.11)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 野澤 順

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(72) 発明者 三ッ井 英明

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(74) 代理人 100103676

弁理士 藤村 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位相シフトマスク及び位相シフトマスクブランク

(57) 【要約】

【課題】 露光波長の短波長化 (100nm~250nm) に対応しうるハーフトーン型位相シフトマスク及び位相シフトマスクブランクを提供する。特に、検査光波長に対して所望の透過率を有する実用に適したマスクを提供する。

【解決手段】 ハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、例えば、半透明膜 (ハーフトーン位相シフター膜) 2 が、珪素とパラジウムと、窒素、酸素及び水素から選ばれる少なくとも一種とを含み、さらに、半透明膜中に含まれる珪素とパラジウムを下記式 (I) で示される関係とする。

【数1】

$$\frac{[\text{膜中のパラジウムの原子数}]}{[\text{膜中のパラジウムの原子数}] + [\text{膜中の窒素の原子数}]} \times 100 = 10 \sim 40 (\%) \quad \text{--- (I)}$$



【特許請求の範囲】

【請求項1】 位相シフトマスクを作製するための位相シフトマスクブランクであって、透明性基板を直接透過する光に対して半透明膜を透過する光に所定量の位相差を生じさせる機能と光の強度を減衰させる機能とを有する半透明膜を透明性基板上に形成したハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、前記半透明膜が、珪素とパラジウムと、窒素、酸素及び水素から選ばれる少なくとも一種とを含むことを特徴と*

$$\frac{[\text{膜中のパラジウムの原子}\%]}{[\text{膜中のパラジウムの原子}\%] + [\text{膜中の珪素の原子}\%]} \times 100 = 10 \sim 40 (\%) \quad \cdots \text{式 (I)}$$

* するハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項2】 前記半透明膜中の珪素とパラジウムとの含量が、30～67原子%であることを特徴とする請求項1記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項3】 前記半透明膜中に含まれる珪素とパラジウムが下記式(I)で示される関係にあることを特徴とする請求項2記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【数1】

$$\frac{[\text{膜中のパラジウムの原子}\%]}{[\text{膜中のパラジウムの原子}\%] + [\text{膜中の珪素の原子}\%]} \times 100 = 10 \sim 40 (\%) \quad \cdots \text{式 (I)}$$

【請求項4】 前記半透明膜中に含有された窒素、酸素及び水素から選ばれる少なくとも一種が、珪素と化学結合を形成してなることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項5】 前記半透明膜が、珪素とパラジウムと、窒素とを含むことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項6】 前記半透明膜中の窒素の含有量が、0より大きく60原子%以下であることを特徴とする請求項5記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項7】 前記半透明膜中の窒素の含有量が、0より大きく50原子%以下であることを特徴とする請求項6記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項8】 前記半透明膜が、酸素を0～65原子%含有することを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項9】 前記半透明膜が、酸素を3～50原子%含有することを特徴とする請求項8記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項10】 位相シフトマスクを作製するための位相シフトマスクブランクであって、透明性基板を直接透*

$$\frac{[\text{膜中のパラジウムの原子}\%]}{[\text{膜中のパラジウムの原子}\%] + [\text{膜中の珪素の原子}\%]} \times 100 = 5 \sim 40 (\%) \quad \cdots \text{式 (II)}$$

【請求項14】 前記半透明膜中に含有された窒素、酸素及び水素から選ばれる少なくとも一種が、珪素と化学結合を形成してなることを特徴とする請求項10ないし13のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項15】 前記金属又は遷移金属から選ばれる少なくとも一つの元素Mが、コバルト、タンタル、タンゲステン、モリブデン、クロム、バナジウム、チタニウム、ニオブ、亜鉛、ジルコニウム、ハフニウム、ゲルマニウム、アルミニウム、白金、マンガン、鉄から選ばれる少なくとも一つの元素からなることを特徴とする請求項10ないし14のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

※ 過する光に対して半透明膜を透過する光に所定量の位相差を生じさせる機能と光の強度を減衰させる機能とを有する半透明膜を透明性基板上に形成したハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、前記半透明膜が、金属及び遷移金属から選ばれる少なくとも一つの元素M(Mはパラジウム以外の金属又は遷移金属を指す)と珪素とパラジウムと、窒素、酸素及び水素から選ばれる少なくとも一種とを含むことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項11】 前記半透明膜中の珪素とパラジウムとの含量が、30～67原子%であることを特徴とする請求項10記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項12】 前記半透明膜が、前記金属及び遷移金属から選ばれる少なくとも一つの元素Mを0より大きく20原子%以下含有することを特徴とする請求項10又は11記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項13】 前記半透明膜中に含まれる珪素とパラジウムが下記式(II)で示される関係にあることを特徴とする請求項12記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【数2】

$$\frac{[\text{膜中のパラジウムの原子}\%]}{[\text{膜中のパラジウムの原子}\%] + [\text{膜中の珪素の原子}\%]} \times 100 = 5 \sim 40 (\%) \quad \cdots \text{式 (II)}$$

【請求項16】 前記半透明膜が、前記金属及び遷移金属から選ばれる少なくとも一つの元素Mと珪素とパラジウムと、窒素とを含むことを特徴とする請求項10ないし15のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項17】 前記半透明膜中の窒素の含有量が、0より大きく60原子%以下であることを特徴とする請求項16記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項18】 前記半透明膜中の窒素の含有量が、0より大きく50原子%以下であることを特徴とする請求項17記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項19】 前記半透明膜が、酸素を0～65原子%含有することを特徴とする請求項10ないし18のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブラン

ク。
【請求項20】 前記半透明膜が、酸素を3～50原子%含有することを特徴とする請求項19記載のハーフトーン型位相シフトマスクブラン

ク。
【請求項21】 前記半透明膜が、位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクの検査光の波長域190nm～650nmにおける所望の検査光に対しての透過率が40%以下であることを特徴とする請求項1ないし20のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項22】 請求項1ないし21のいずれかに記載*
[パラジウムの原子%]

[(パラジウムの原子%) + (珪素の原子%)]

【請求項25】 請求項1ないし21のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおける半透明膜を、塩素を含むガス及び/又はフッ素を含むガスを

を用いたドライエッチングにてエッチング加工を行うことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクの製造方法。
【請求項26】 請求項1ないし21のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクを用い、ウェハーに転写すべき半透明マスクパターンを透明性基板上に形成したことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項27】 150nm～370nmの範囲の波長領域における所望の露光光に対して、3%～20%の透過率を有し、かつ、位相シフトマスクとして機能すべく光学設計が施されていることを特徴とする請求項26記載のハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項28】 請求項26又は27のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクを用いてパターン転写を行うことを特徴とするパターン転写方法。

【請求項29】 請求項26又は27のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクを用いてパターン転写を行うことによって作製されたことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微細パターンの露光、転写を施す際に用いる位相シフトマスク及びその母材としての位相シフトマスクブランク等に関し、特に、ハーフトーン型の位相シフトマスク及び位相シフトマスクブランク等に関する。

【0002】

【従来の技術】 1Mbitに始まったDRAMの高集積化も、今日では64Mbit、256MbitDRAMの量産体制が確立されるまでに至っている。この技術革

*の半透明膜の構成元素を含むスパッタリングターゲット及びガスを用いてスパッタリング法により透明性基板上に半透明膜を形成することを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項23】 前記スパッタリングターゲットが、珪素とパラジウムとを含むことを特徴とする請求項22記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項24】 前記スパッタリングターゲット中に含まれる珪素とパラジウムが下記式(I I I)で示される関係にあることを特徴とする請求項23記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【数3】

$\times 100 = 5 \sim 40 (\%) \quad \cdots \text{式 (I I I)}$

新の中で露光光源は超高圧水銀灯のg線(436nm)からi線(365nm)へと短波長化されてきた。そして現在もなお、さらなる高集積化を目指して露光波長の短波長化が検討されている。しかし、通常の光リソグラフィ法においては、露光波長の短波長化は解像度を改善する反面、焦点深度の減少を招く。このことは露光光学系の設計に対して負担を増大させるばかりでなく、プロセスの安定性を著しく低下させ、ひいては製品の歩留まりに悪影響を及ぼすという問題をもたらす。

【0003】 位相シフト法は、このような問題に対して有効な超解像パターン転写法の一つである。位相シフト法では、微細パターンを転写するためのマスクとして位相シフトマスクが使用される。

【0004】 位相シフトマスクは、例えば、マスク上のパターン部分を形成する位相シフター部と、位相シフターの存在しない非パターン部分(基板露出部)からなり、両者を透過してくる光の位相を約180°ずらすことで、パターン境界部分において光を相互干渉させ、この効果により転写像のコントラストを向上させる。さらに、位相シフト法を用いることにより、必要な解像度を得るための焦点深度を増大させることが可能となり、クロム膜等からなる一般的な遮光パターンを持つ通常のマスクを用いた転写プロセスに比べ、同じ波長の光を用いながら解像度の改善とプロセスの適用性の拡大を同時に向上させることが可能である。

【0005】 位相シフトマスクは、位相シフター部の光透過特性によって、完全透過型(渋谷・レベンソン型)位相シフトマスクと、ハーフトーン型位相シフトマスクとに、実用的には大別することができる。前者は、位相シフター部の光透過率が非パターン部(基板露出部)と同等であり、露光波長に対してほぼ透明なマスクであって、一般的にラインアンドスペースの転写に有効であるといわれている。一方、後者は、位相シフター部の光透過率が非パターン部(基板露出部)の数%から数十%程

度であって、半導体製造プロセスにおけるコンタクトホールや孤立パターンの作製に有効であるといわれている。

【0006】図1にハーフトーン型位相シフトマスクブランク、図2にハーフトーン型位相シフトマスクの基本的な構造をそれぞれ示す。なお、リソグラフィプロセスにおいて使用される場合のある反射防止層やエッチングストップ層などについては割愛した。ハーフトーン型位相シフトマスクブランクは透明性基板1上に半透明膜（ハーフトーン位相シフター膜）2を形成したものである。また、ハーフトーン型位相シフトマスクは、マスク上のパターン部分を形成する位相シフター部3、位相シフターの存在しない非パターン部（基板露出部）4からなる。ここで、位相シフター部3は、そのエッジ近傍部分を透過した露光光の位相をシフトさせて位相シフターとしての機能を発揮するとともに、被転写基板上のレジストに対しては露光光を実質的に遮断する遮光機能を有する。

【0007】ハーフトーン型位相シフトマスクのうちには、構造が簡単で製造が容易な単層型のハーフトーン型位相シフトマスクがある。このような単層型のハーフトーン型位相シフトマスクとしては、例えば、特開平5-127361号公報に記載されたような CrO_x 、 CrN 、 CrO_xNy 、 Cr_xONyC_2 等のクロム系の材料からなる位相シフターを有するものや、特開平6-332152号公報に記載の MoSiO 、 MoSiON 等の MoSi 系の材料からなる位相シフターを有するもの、あるいは、特開平7-261370号公報に記載の SiN 系又は SiO 系の材料からなる位相シフターを有するもの等がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】近年、露光波長の短波長化とともにハーフトーン型位相シフトマスクの使用が進んでおり、最近では、i線より短波長の光としてフッ化クリプトン（ KrF ）エキシマレーザ光（248nm）が使用されるようになってきている。また、さらなる短波長光としてフッ化アルゴン（ ArF ）エキシマレーザ光（193nm）あるいはフッ素ダイマー（ F_2 ）エキシマレーザ光（157nm）の使用も提唱されている。

【0009】このような露光波長の短波長化に伴い、対応する位相シフトマスク及び位相シフトマスクブランクにおいて重要となることは、使用する露光波長における透過率、屈折率などの光学係数の制御である。可視から近紫外領域の場合とは異なり、波長が250nmより短い領域では多くの物質において、光吸収の度合いが著しく大きくなるため所望する透過率に制御することが難しくなる。したがって、i線用のハーフトーン型位相シフトマスクは、通常、250nmより短い露光光用のハーフトーン型位相シフトマスクとしてそのまま使用することができない。ハーフトーン型位相シフターにおける透

過率の設定は、パターン転写において使用されるレジストの感度やパターンニングプロセスにもよるが、例えばハーフトーン型位相シフトマスクの場合、露光光の位相を所定の角度シフトさせる位相シフターの膜厚において露光光の透過率が3%から20%の範囲で制御できることが望ましい。

【0010】また、露光波長の短波長化に対応して露光波長における透過率、屈折率といった上記基本的要求特性を満足したとしても、検査光の波長（例えば、364nm、488nm、633nm）に対する透過率が高いと検査を行うことができず、実用に適さないという問題がある。したがって、実用化のためには、検査光の波長に対する透過率を所望の値に制御できることが要求される。

【0011】さらに、ハーフトーン型位相シフトマスク及びこれを作製する母材となるハーフトーン型位相シフトマスクブランクには上記特性以外にも、使用するエキシマレーザ照射に対して安定であること（耐光性）、マスクプロセスに必要な不可欠な洗浄プロセスにおける化学的耐久性（耐薬品性）があることや、マスクの品質を著しく劣化させるブランク中の微小欠陥を最小限にすること（低欠陥密度）などが要求される。

【0012】詳しくは、露光波長の短波長化は同時に、単位時間当たりに照射されるエネルギー密度が増大することを意味する。これに対応して、位相シフター層を形成する膜材料には、高エネルギーの光照射によるダメージで位相シフトマスクとしての機能を損なわないことが要求される。ここでいうダメージとは、光照射によるシフター膜の光特性（屈折率、透過率など）の変化や色欠陥の発生、膜厚変化、膜質劣化等を意味する。例えば、深紫外域に波長を有するエキシマレーザを照射した場合、二光子過程による膜中物質の励起が起これ、これが膜の光学特性や膜質の変化につながるといわれているが、その詳細はまだ明らかにされていない。いずれにせよ、露光波長の短波長化に伴う高エネルギー光の照射において、位相シフター膜が高い照射耐性を有していることも、必要不可欠な条件の一つである。

【0013】また、マスク材料という観点からシフター膜の材質を考えた場合、マスク作製プロセスにおける酸やアルカリによる洗浄によって膜が変質したり、溶解してはならない。すなわち、露光波長の長短によらず、位相シフター膜には化学的耐久性が要求される。

【0014】さらに、位相シフトマスクは微細加工を行うための道具であるという観点から見れば、位相シフトマスクブランクの加工（パターンニング、エッチングなど）をより高精度に達成しうる微細加工性が必要であり、そのためには位相シフター膜が均質で、かつ膜中に欠陥がないことが要求される。今後、露光波長の短波長化とともにマスクパターンのさらなる微細化が進むといわれており、位相シフター膜中の欠陥はパターン転写の

信頼性を左右する重要な問題となる。

【0015】しかしながら、従来のハーフトーン型位相シフトマスク及びそのブラंकにおいては、露光波長の短波長化に伴う透過率、屈折率といった基本的要求特性、及び上述した他の要求特性の全てを十分に満足するものは得られていない。

【0016】本発明は上述した背景の下になされたものであり、露光光の短波長化に対応した優れたハーフトーン型位相シフトマスク及びそのブラंकの提供等を目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、以下の構成としてある。

【0018】（構成1）位相シフトマスクを作製するための位相シフトマスクブラंकであって、透明性基板を直接透過する光に対して半透明膜を透過する光に所定量*

【膜中のパラジウムの原子%】

$$\frac{[\text{膜中のパラジウムの原子\%}] \times 100}{[\text{膜中のパラジウムの原子\%}] + [\text{膜中の珪素の原子\%}]} = 10 \sim 40 (\%) \quad \text{---式 (I)}$$

【0021】（構成4）前記半透明膜中に含有された窒素、酸素及び水素から選ばれる少なくとも一種が、珪素と化学結合を形成してなることを特徴とする構成1ないし3のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブラंक。

【0022】（構成5）前記半透明膜が、珪素とパラジウムと、窒素とを含むことを特徴とする構成1ないし4のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブラंक。

【0023】（構成6）前記半透明膜中の窒素の含有量が、0より大きく60原子%以下であることを特徴とする構成5記載のハーフトーン型位相シフトマスクブラंक。

【0024】（構成7）前記半透明膜中の窒素の含有量が、0より大きく50原子%以下であることを特徴とする構成6記載のハーフトーン型位相シフトマスクブラंक。

【0025】（構成8）前記半透明膜が、酸素を0～65原子%含有することを特徴とする構成1ないし7のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブラंक。

【0026】（構成9）前記半透明膜が、酸素を3～50原子%含有することを特徴とする構成8記載のハーフトーン型位相シフトマスクブラंक。

【0027】（構成10）位相シフトマスクを作製する※

【膜中のパラジウムの原子%】

$$\frac{[\text{膜中のパラジウムの原子\%}] \times 100}{[\text{膜中のパラジウムの原子\%}] + [\text{膜中の珪素の原子\%}]} = 5 \sim 40 (\%) \quad \text{---式 (II)}$$

【0031】（構成14）前記半透明膜中に含有された窒素、酸素及び水素から選ばれる少なくとも一種が、珪素と化学結合を形成してなることを特徴とする構成10ないし13のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフ

*の位相差を生じさせる機能と光の強度を減衰させる機能とを有する半透明膜を透明性基板上に形成したハーフトーン型位相シフトマスクブラंकにおいて、前記半透明膜が、珪素とパラジウムと、窒素、酸素及び水素から選ばれる少なくとも一種とを含むことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブラंक。

【0019】（構成2）前記半透明膜中の珪素とパラジウムとの含量が、30～67原子%であることを特徴とする構成1記載のハーフトーン型位相シフトマスクブラंक。

【0020】（構成3）前記半透明膜中に含まれる珪素とパラジウムが下記式（I）で示される関係にあることを特徴とする構成2記載のハーフトーン型位相シフトマスクブラंक。

【数4】

20※ための位相シフトマスクブラंकであって、透明性基板を直接透過する光に対して半透明膜を透過する光に所定量の位相差を生じさせる機能と光の強度を減衰させる機能とを有する半透明膜を透明性基板上に形成したハーフトーン型位相シフトマスクブラंकにおいて、前記半透明膜が、金属及び遷移金属から選ばれる少なくとも一つの元素M（Mはパラジウム以外の金属又は遷移金属を指す）と珪素とパラジウムと、窒素、酸素及び水素から選ばれる少なくとも一種とを含むことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブラंक。

30【0028】（構成11）前記半透明膜中の珪素とパラジウムとの含量が、30～67原子%であることを特徴とする構成10記載のハーフトーン型位相シフトマスクブラंक。

【0029】（構成12）前記半透明膜が、前記金属及び遷移金属から選ばれる少なくとも一つの元素Mを0より大きく20原子%以下含有することを特徴とする構成10又は11記載のハーフトーン型位相シフトマスクブラंक。

40【0030】（構成13）前記半透明膜中に含まれる珪素とパラジウムが下記式（II）で示される関係にあることを特徴とする構成12記載のハーフトーン型位相シフトマスクブラंक。

【数5】

トマスクブラंक。

【0032】（構成15）前記金属又は遷移金属から選ばれる少なくとも一つの元素Mが、コバルト、タンタル、タングステン、モリブデン、クロム、バナジウム、

チタニウム、ニオブ、亜鉛、ジルコニウム、ハフニウム、ゲルマニウム、アルミニウム、白金、マンガン、鉄から選ばれる少なくとも一つの元素からなることを特徴とする構成10ないし14のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【0033】（構成16）前記半透明膜が、前記金属及び遷移金属から選ばれる少なくとも一つの元素Mと珪素とパラジウムと、窒素とを含むことを特徴とする構成10ないし15のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【0034】（構成17）前記半透明膜中の窒素の含有量が、0より大きく60原子%以下であることを特徴とする構成16記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【0035】（構成18）前記半透明膜中の窒素の含有量が、0より大きく50原子%以下であることを特徴とする構成17記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【0036】（構成19）前記半透明膜が、酸素を0～65原子%含有することを特徴とする構成10ないし18のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【0037】（構成20）前記半透明膜が、酸素を3～*

〔パラジウムの原子%〕

〔（パラジウムの原子%）+（珪素の原子%）〕

*50原子%含有することを特徴とする構成19記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【0038】（構成21）前記半透明膜が、位相シフトマスクブランク及び位相シフトマスクの検査光の波長域190nm～650nmにおける所望の検査光に対しての透過率が40%以下であることを特徴とする構成1ないし20のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【0039】（構成22）構成1ないし21のいずれかに記載の半透明膜の構成元素を含むスパッタリングターゲット及びガスを用いてスパッタリング法により透明性基板上に半透明膜を形成することを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【0040】（構成23）前記スパッタリングターゲットが、珪素とパラジウムとを含むことを特徴とする構成22記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【0041】（構成24）前記スパッタリングターゲット中に含まれる珪素とパラジウムが下記式（I11）で示される関係にあることを特徴とする構成23記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法。

【数6】

$\times 100 = 5 \sim 40 (\%)$...式（I11）

【0042】（構成25）構成1ないし21のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおける半透明膜を、塩素を含むガス及び／又はフッ素を含むガスを用いたドライエッチングにてエッチング加工を行うことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクの製造方法。

【0043】（構成26）構成1ないし21のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクを用い、ウェハに転写すべき半透明マスクパターンを透明性基板上に形成したことを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【0044】（構成27）150nm～370nmの範囲の波長領域における所望の露光光に対して、3%～20%の透過率を有し、かつ、位相シフトマスクとして機能すべく光学設計が施されていることを特徴とする構成26記載のハーフトーン型位相シフトマスク。

【0045】（構成28）構成26又は27のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクを用いてパターン転写を行うことを特徴とするパターン転写方法。

【0046】（構成29）構成26又は27のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクを用いてパターン転写を行うことによって作製されたことを特徴とする半導体装置。

【0047】

【作用】本発明の基本的条件は、紫外から深紫外までの

露光波長領域に対して使用が可能であることであり、したがって、位相シフター膜は、所望の露光光波長、例えばフッ化クリプトンエキシマレーザの発振波長である248nm、あるいはフッ化アルゴンエキシマレーザの発振波長である193nmあるいはそれ以外の波長に対して、光半透過性を有し、かつ膜作製においてこの光半透過性を制御できなければならない。また、光半透過性の他にも光学的屈折率を有し、光半透過性と同様に制御できなければならない。屈折率は位相シフターの膜厚と相関して、位相シフトマスクの重要な要件である位相シフト角を定める。例えば、屈折率が2の場合、位相シフト角180°が得られる膜厚は、波長248nmでは124nm（×N：自然数）であり、同様に波長193nmでは96.5nm（×N：自然数）となる。したがって、所望の光半透過率も実際には、設定された位相シフト角を達成する膜厚条件を満たすことを前提として要求されるため、これらの数値を制御できることが非常に重要となる。

【0048】これに対し、特に、本発明では、パラジウムを含有すること、及び膜組成（構成元素及びそれらの比率）や膜質（結合状態や膜構造を含む）を選択、制御することで、露光波長に対する透過率や屈折率といった基本的要求特性を満足するとともに、検査光の波長域190nm～650nmにおける所望の検査光に対して所望の透過率を有する半透明膜を得ることができる。

【0049】上記構成1によれば、半透明膜が珪素とパラジウムと、窒素、酸素及び水素から選ばれる少なくとも一種を含むことで、ハーフトーン型位相シフトマスクとしての要求特性を全て満たすことが可能となる。すなわち、構成1の半透明膜は、露光波長に対する透過率、屈折率といった基本的要求特性の他、検査光の波長に対する透過率や、耐光性、化学的耐久性（耐薬品性）、低欠陥密度などの要求特性を全て満たすことが可能となる。

【0050】上記構成2において、半透明膜中の珪素とパラジウムとの含量が30原子%未満であると、検査光波長域での透過率が高すぎて膜の検査が困難となるおそれがある。半透明膜中の珪素とパラジウムとの含量が67原子%を超えると、露光波長域での透過率が悪くなるおそれがある。これらと同様の観点から、半透明膜中の珪素とパラジウムとの含量のより好ましい範囲は、40～60原子%である。なお、半透明膜中の珪素の含有量は、30～55原子%程度が好ましく、35～50原子%がより好ましい。珪素がこの範囲の含有量で存在する場合には、半透明膜の強度を安定に保ちながら、露光光20 に対し適した透過率を有する膜とすることが容易である。また、半透明膜中のパラジウムの含有量は、3～20原子%程度が好ましく、4～15原子%がより好ましい。パラジウムがこの範囲の含有量で存在する場合には、特に露光波長域の光に対する透過率や屈折率などの、半透明膜として要求される光学特性を容易に得ることができ、かつ検査光に対して適した透過率を有する膜を容易に得ることができる。さらに、電気的特性、化学的耐久性等にも優れた半透明膜とすることが容易である。

【0051】上記構成3によれば、半透明膜中に含まれる珪素とパラジウムが式(1)で示される関係にある場合、半透明膜はハーフトーン型位相シフトマスクとしての要求特性の全てを容易に満足させることができる。なお、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウム原子%]の比率が、10%未満であると、波長全域において光透過性が上昇する反面、検査光波長域での透過率が40%以上となり、実質的に膜の検査が難しくなり、40%を超えると波長全域、特に露光波長付近の透過率が下がりハーフトーン型位相シフターとしての機能を低下させる。このように、珪素とパラジウムの比率を上記範囲内とし、さらに窒素、酸素及び水素から選ばれる少なくとも一種を含有させることで、透過率、屈折率等の特性をコントロールすることができる。

【0052】上記構成4では、上記構成1ないし3の要件を満たす半透明膜が、Si-N結合、Si-O結合、Si-H結合を含有したアモルファス構造膜からなることが、要求特性の制御、改善のために好ましい。

【0053】上記構成5によれば、特に窒素を必須成分 50

として含有させることで、半透明膜の透過率や屈折率を所望の値に制御することが容易となる。

【0054】上記構成6によれば、半透明膜中における窒素の含有率が60原子%を超えると、波長全域において透過率が上昇するため検査が難しくなる。さらに膜の抵抗率が上昇し、ブランクの電子線描画の際に膜のチャージアップなどの弊害をもたらす。

【0055】上記構成7では、上記構成6と同様の観点から、半透明膜中に含有される窒素の好ましい含有量をさらに規定したものである。

【0056】上記構成8によれば、半透明膜中における酸素の含有率が65原子%を超えると、波長全域において透過率が上昇するため検査が難しくなることに加え、膜の抵抗率の上昇や、膜の屈折率の低下をもたらす、電気的、光学的特性が要求を満たさなくなる。

【0057】上記構成9では、上記構成8と同様の観点から、半透明膜中に含有される酸素の好ましい含有量をさらに規定したものである。なお、酸素の含有量を3原子%以上としたのは、酸素の含有量が3原子%未満であると、例えば光吸収特性と光透過特性とをバランス良く制御して所望の半透明膜を得るという酸素による効果が十分に得られないからである。

【0058】上記構成10によれば、半透明膜の主たる構成元素を、金属及び／又は遷移金属Mと珪素とパラジウムと、窒素、酸素及び水素から選ばれる少なくとも一種との4元素以上とすることで、ハーフトーン型位相シフトマスクとしての要求特性を全て満たすことが可能となる。また、構成10では、金属及び／又は遷移金属を加えることで、要求特性の制御、改善が容易となる。

【0059】上記構成11において、半透明膜中の珪素とパラジウムとの含量が30原子%未満であると、検査光波長域での透過率が高すぎて膜の検査が困難となるおそれがある。半透明膜中の珪素とパラジウムとの含量が67原子%を超えると、露光波長域での透過率が悪くなるおそれがある。これらと同様の観点から、半透明膜中の珪素とパラジウムとの含量のより好ましい範囲は、40～60原子%である。なお、半透明膜中の珪素の含有量は、30～55原子%程度が好ましく、35～50原子%がより好ましい。珪素がこの範囲の含有量で存在する場合には、半透明膜の強度を安定に保ちながら、露光光40 に対し適した透過率を有する膜とすることが容易である。また、半透明膜中のパラジウムの含有量は、3～20原子%程度が好ましく、4～15原子%がより好ましい。パラジウムがこの範囲の含有量で存在する場合には、特に露光波長域の光に対する透過率や屈折率などの、半透明膜として要求される光学特性を容易に得ることができ、かつ検査光に対して適した透過率を有する膜を容易に得ることができる。さらに、電気的特性、化学的耐久性等にも優れた半透明膜とすることが容易である。

【0060】上記構成12において、パラジウム以外の金属又は遷移金属（元素M）の含有量が20原子%を超えると、露光波長域での透過率が悪くなるおそれがある。なお、半透明膜中の珪素とパラジウムと元素Mとの合量は、30～67原子%の範囲であることが好ましい。合量をこの範囲とすることにより、半透明膜として要求される光学特性、化学的耐久性を容易に制御することができ、所望の特性を備えた半透明膜を容易に形成することができる。

【0061】上記構成13によれば、半透明膜が、金属及び／又は遷移金属Mと珪素とパラジウムと、窒素、酸素及び水素から選ばれる少なくとも一種とを含み、さらに、半透明膜中に含まれる珪素とパラジウムの比率を特定することで、ハーフトーン型位相シフトマスクとしての要求特性を全て満たすことが可能となる。なお、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率が、5%未満であると、波長全域において光透過性が上昇する反面、検査光波長域での透過率が40%以上となり、実質的に膜の検査が難しくなり、40%を超えると波長全域、特に露光波長付近の透過率が下がりハーフトーン型位相シフターとしての機能を低下させる。

【0062】上記構成14では、上記構成10ないし13のいずれかに記載の要件を満たす半透明膜が、Si-N結合、Si-O結合、Si-H結合を含有したアモルファス構造膜からなることが、要求特性の制御、改善のために好ましい。

【0063】上記構成15によれば、金属及び／又は遷移金属Mとしてこれらの元素を用いることで、所望の光学特性が達成できるだけでなく、膜の電気特性、光学特性及び化学的耐久性の向上に効果的である。具体的には、電気的特性の改善として膜の導電性の向上が、光学特性の改善として露光波長域での透過率制御や、マスクの検査光波長域での透過率の改善が、化学的耐久性の改善としてマスクの洗浄工程で使用される酸やアルカリに対する耐久性が改善できる。なお、これらの元素のなかでも、バナジウム（V）を含有させることが好ましい。バナジウムを含有させることにより、石英等からなる透明性基板に対する半透明膜のエッチング選択比をより向上させることができる。

【0064】上記構成16によれば、特に窒素を必須成分として含有させることで、半透明膜の透過率や屈折率を所望の値に制御することが容易となる。

【0065】上記構成17によれば、半透明膜中における窒素の含有率が60原子%を超えると、波長全域において透過率が上昇するため検査が難しくなる。さらに膜の抵抗率が上昇し、ブランクの電子線描画の際に膜のチャージアップなどの弊害をもたらす。

【0066】上記構成18では、上記構成17と同様の観点から、半透明膜中に含有される窒素の好ましい含有

量をさらに規定したものである。

【0067】上記構成19によれば、半透明膜中における酸素の含有率が65原子%を超えると、波長全域において透過率が上昇するため検査が難しくなることに加え、膜の抵抗率の上昇や、膜の屈折率の低下をもたらす、電気的、光学的特性が要求を満たさなくなる。

【0068】上記構成20では、上記構成19と同様の観点から、半透明膜中に含有される酸素の好ましい含有量をさらに規定したものである。なお、酸素の含有量を3原子%以上としたのは、酸素の含有量が3原子%未満であると、例えば光吸収特性と光透過特性とをバランス良く制御して所望の半透明膜を得るという酸素による効果が十分に得られないからである。

【0069】上記構成21によれば、上記構成1ないし20において、膜組成（構成元素及びそれらの比率）や膜質（結合状態や膜構造を含む）を選択、制御することで、検査光の波長域190nm～650nmにおける所望の検査光に対して40%以下の透過率を有する半透明膜を得ることができ、したがって、信頼性の高い検査を行うことが可能なマスクを作製できる。

【0070】上記構成22では、膜質の制御性の広さや量産性を考慮した場合、現在のところスパッタ法で半透明膜を形成することが好ましい。

【0071】上記構成23では、スパッタリングターゲットが、珪素とパラジウムとを含むものであることが好ましいので規定したものである。

【0072】上記構成24では、スパッタリングターゲット中に含まれる珪素とパラジウムが式（I I I）で示される関係にあることが好ましいので規定したものである。

【0073】上記構成25によれば、本発明で得られた半透明膜と、塩素を含むガス及び／又はフッ素を含むガスをを用いたドライエッチング加工とを組み合わせることで、優れた微細加工性を実現できる。

【0074】上記構成26によれば、ブランクをパターンニングすることで、要求特性を全て満たすハーフトーン型位相シフトマスクが得られる。

【0075】上記構成27によれば、所望の光学特性等を有するハーフトーン型位相シフトマスクが得られる。特に、フッ化クリプトン（KrF）エキシマレーザ光（248nm）、フッ化アルゴン（ArF）エキシマレーザ光（193nm）、あるいはフッ素ダイマー（F₂）エキシマレーザ光（157nm）などの露光光に対して所望の光学特性等を有するハーフトーン型位相シフトマスクが得られる。

【0076】上記構成28によれば、本発明のハーフトーン型位相シフトマスクを使用してパターン転写を行うことで、露光波長の短波長化に対応した転写プロセスが実現できる。

【0077】上記構成29によれば、本発明のハーフト

ーン型位相シフトマスクを使用してパターン転写を行うことで、露光波長の短波長化に対応した微細パターンが良好に転写された半導体素子などの半導体装置が得られる。

【0078】以下、本発明を詳細に説明する。

【0079】本発明では、半透明膜（ハーフトーン型位相シフター膜）の主たる構成元素が相乗効果的に作用して、露光波長に対する透過率、屈折率といった基本的要求特性の他、検査光の波長に対する透過率や、露光光に対する耐光性、化学的耐久性（耐薬品性）、低欠陥密度などのハーフトーン型位相シフトマスクとしての要求特性を全て満たすことが可能となるものであるが、各元素は単独では主として以下に示す作用を有する。なお、可能性だけでなく実際に要求特性を全て満たすためには、構成元素の比率や膜質（結合状態や膜構造を含む）等を選択、制御することが重要である。

【0080】半透明膜中に含有される珪素は、同じく膜中に含有される窒素、酸素、水素と化合して窒化珪素、酸化珪素、水素化珪素を形成しながら、半透明膜の主たる構造となり、膜の構造を堅固にし、熱的、化学的安定性を向上させる作用を有する。なお、珪素と同様の作用を有するものとしてはアルミニウムがある。

【0081】膜中に含有される窒素、酸素、水素は、各々単独もしくは重畳して、ハーフトーン型位相シフター膜としての特性を変化せしめる。

【0082】膜中の窒素は、透過率制御に加えて、主に屈折率を変化させることに有効である。

【0083】膜中の酸素は、主に透過率制御に有効である。特に、多くの材料で光吸収が生ずる紫外波長域において、光吸収特性と光透過特性とをバランス良く制御して所望の半透明膜を得るためには、半透明膜に酸素を導入することは効果的である。しかし、膜中への過剰な酸素の導入は、膜中の酸化物の割合を増加させ、場合によっては半透明膜の屈折率の低下につながる可能性がある。上述のように位相シフト角は、ある光の波長に対して屈折率と膜厚によって定められることから、屈折率の低下は位相シフト角 180° を得るために必要な膜厚の増加を意味するため、結果的に所望の透過率（透過量）が得られなくなる。このことから、所望の露光波長に対して位相シフターとして機能するためには、十分な透過率を達成すると同時に、ある程度の屈折率を有することが重要となる。酸素の過剰添加による屈折率の低下を避けるためには、窒素添加による膜中への窒化物の導入による屈折率の向上が効果的である。

【0084】膜中の水素は、窒素や酸素と同様に透過率を制御することに有効であると同時に、膜中成分元素のダングリングボンドを効果的に終端し、紫外光のような短波長高エネルギー光に対する膜の安定性を向上させることにも有効である。なお、水素は、窒素及び／又は酸素とともに膜中に存在させることが好ましい。この場合

において、前述した水素の添加効果が顕著に発揮される。珪素とパラジウムと水素の3成分系の半透明膜は、ハーフトーン膜として所望の光学特性が得られない場合があり、また膜の安定性が低くなる恐れがある。なお、膜中における熱的安定性、光化学的安定性を考慮して水素の導入量を決定する必要がある。

【0085】膜中のパラジウムは、パラジウムを含む膜の組成（構成元素及びそれらの比率）や膜質（結合状態や膜構造を含む）を選択、制御することで、露光波長に対する透過率や屈折率といった基本的要求特性を満足するにとどまらず、特に、検査光の波長域 $190\text{ nm} \sim 650\text{ nm}$ における所望の検査光に対して40%以下の透過率を有する半透明膜を得るために有効である。また、膜中のパラジウムは、単独あるいは他の金属又は遷移金属元素とともに、膜の電気特性、光学特性及び化学的耐久性の向上に効果的である。具体的には、電気的特性の改善として膜の導電性の向上が、光学特性の改善として露光波長での透過率制御や、マスクの検査光波長域での透過率の改善が、化学的耐久性の改善としてマスクの洗浄工程で使用される酸やアルカリに対しての耐久性が改善できる。

【0086】膜中の金属又は遷移金属元素Mとしては、所望の光学特性が達成できるような金属又は遷移金属元素を適宜選択すればよいが、中でもコバルト、タンタル、タングステン、モリブデン、クロム、バナジウム、チタニウム、ニオブ、亜鉛、ジルコニウム、ハフニウム、ゲルマニウム、アルミニウム、白金、マンガン、鉄等が、膜の電気特性、光学特性及び化学的耐久性の制御、改善に効果的である。

【0087】なお、膜中に含まれる元素及びその比率が同一であっても、膜の光学特性やその他の特性は膜中に含まれる実質的な結合によって発揮されるため、膜中に含まれる実質的な結合を規定することは重要である。さらにこれらの結合は、所定の特性を発揮すべく所定量含まれること、均一に分布すること、結合状態によってアモルファス構造の膜となることなどが重要となる。具体的には、例えば、珪素と、窒素、酸素及び水素から選ばれる少なくとも一種との結合等が少なく、膜の緻密さを向上することが難しくなり、また、膜中に単体で存在する珪素の割合が多くなると、膜の化学的耐久性や光学的特性が低下する恐れがある。他の結合に関してもその有無あるいは多少によって、膜の緻密性、化学的耐久性、光学的特性、耐光性等が低下する。膜構造がアモルファスであるということは、膜内に発生する応力を所望の値に適宜制御できるだけでなく、光学的に複屈折や散乱など転写特性を劣化させる現象を生じにくい。さらに、最終的にパターンニングによりマスクを作製するリソグラフィー工程において、微細パターンの加工性を顕著に向上させる。膜中に含まれる実質的な結合を支配するには、膜の成膜方法や成膜条件、膜組成やターゲット組

成等を選択する必要がある。以上のようなことから、本発明における半透明膜は、少なくともPd-Si結合と、Pd-N結合、Pd-O結合又はPd-H結合と、Si-N結合、Si-O結合又はSi-H結合を実質的に含有し、必要に応じM-Si結合、M-N結合を実質的に含有し、かつ、アモルファス構造膜からなることが、要求特性の制御、改善のために好ましい。なお、各結合種における「-」の記号は、原子間の結合を意味するものであって、単結合に限らず多重結合や、それ以外の結合状態（例えば、単結合と二重結合の中間の結合）等も含まれる。

【0088】本発明のハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいては、必要に応じ、反射防止層やエッチングストップ層、エッチングマスク層などの他の層を形成できる。また、透明性基板は、露光光や検査光に対して透明であればよく、その材料等は特に制限されない。

【0089】次に、本発明のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造方法について説明する。

【0090】半透明膜の成膜方法としては、スパッタ成膜法、蒸着法、化学気相成長法（CVD）、イオンビーム堆積法、電子線蒸着法等の各種薄膜形成方法が挙げられる。これらのうち、マスク材料としての量産性や製造歩留まり、安定性等を考慮した場合、現在のところ、半透明膜の構成元素を含むスパッタリングターゲット及びガスを用いたスパッタ成膜法が有効である。

【0091】半透明膜の主たる構成元素のうち、窒素、酸素、水素については、これらの元素を含むスパッタガスをを用いた反応性スパッタ法によってこれらの元素を膜中に導入する方法と、これらの元素をターゲット中に含ませておきこれを膜中に導入する方法とがある。

【0092】酸素ガスを導入したプラズマ放電（反応性スパッタ法）の場合、ターゲット表面に形成される絶縁酸化物による異常放電がしばしば問題とされる。異常放電は、ターゲット表面にて発生し微小なパーティクルを発生させる。このパーティクルは半透明膜中に取り込まれ、膜中欠陥として、ハーフトーン型位相シフターの品質を著しく低下させる。本発明における材料系では、ターゲット中にあらかじめ酸化物を含有させておくことが可能である。例えば、珪素とパラジウムからなるターゲットの場合、ターゲット中に酸化珪素や酸化パラジウムを含有させておけばよい。高周波放電の場合は、ターゲットの導電性に関わらず放電が可能なので、酸化物の割合に制限はない。直流放電や交流放電の場合には、それぞれの放電方式に合わせた導電率の範囲で酸化物をターゲット中に含有させればよい。このように、酸化物としてターゲット中に含有させることによって、異常放電を減少させながら効率よく膜中に酸化物を導入することが可能となる。なお、窒素や水素は、酸素の代わりに添加することで、酸素反応性スパッタの際に生じやすいプラズマ中の異常放電を減少させ、半透明膜中の欠陥数を減

少させるのに有効である。窒素に関しては、酸素と同様に、窒化物、酸窒化物としてターゲット中に含有させることによって、効率よく膜中に窒化物を導入することが可能となる。なお、窒素や水素は、酸素に比較して反応性スパッタの際の異常放電が発生しにくいいため、スパッタガスを介して膜中に導入してもよい。

【0093】スパッタガスとしては、窒素、酸素、水素の他、これらを含むガス、例えば、一酸化窒素、二酸化窒素、一酸化二窒素、笑気ガス、アンモニアガス、オゾン、水などが挙げられる。これらのガスを単独あるいは混合して用いたり、さらにヘリウム、アルゴン、キセノンなどのガスと混合して用いることで、窒素、酸素、水素を容易に膜中に取り込むことが可能である。最終的には、目的とする膜組成、膜特性が得られるようなターゲット組成、及びガス組成を適宜選択すればよい。また、スパッタ方式（直流スパッタ、高周波スパッタ、交流スパッタ等）の選択や、スパッタ出力、ガス圧、基板加熱の有無等のスパッタ条件の選択についても、半透明膜の材料系や目的とする膜組成、膜特性に応じて、適宜選択すればよい。

【0094】本発明のハーフトーン型位相シフトマスクは、上述した本発明のハーフトーン型位相シフトマスクブランクを用い、ウェハに転写すべき半透明マスクパターンを透明性基板上に形成することによって得られる。

【0095】ブランク上の半透明膜等のパターニングには、リソグラフィー法を用いる。リソグラフィー法としては、一般的なマスク製造プロセスに用いられる方法が適用できるが、例えば、本発明の半透明膜のパターニングについては、 CF_4 、 C_2F_6 、 CHF_3 、 SF_6 、 NF_3 などのフッ素を含むガスや、 Cl_2 、 CH_2Cl_2 などの塩素を含むガス、さらに O_2 、 O_3 、 H_2O などの酸素を含むガス等のエッチングガスを適宜混合して用いたドライエッチング方式を好適に使用できる。なお、ドライエッチングにおいて、アルゴン、水素、ヘリウム、あるいはその他のガスを上記エッチングガスに混合して用い、エッチング特性の制御を行うことも有効である。

【0096】

【実施例】以下、実施例について説明する。

【0097】実施例1

実施例1では、珪素とパラジウムからなる複合スパッタターゲットを用い、Arと N_2 とを流量比にして約1対4の割合で混合したガスをスパッタガスとして用いて、直流スパッタ成膜によって石英基板上に半透明膜（ハーフトーン位相シフター膜）を形成した。スパッタガスの導入条件は、混合ガスの総導入量を30SCCMとした上で、排気ポンプ直上の圧力調整器にてスパッタ時の装置内圧力が3mTorrとなるように設定した。このとき、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率が約

20%となるようにターゲット中のパラジウム量を調整した。具体的には、[ターゲット中のパラジウムの原子%+ターゲット中の珪素の原子%]に対する[ターゲット中のパラジウムの原子%]の比率を20%とした。

【0098】このようにして石英基板上に作製したハーフトーン位相シフター膜について、膜厚を触針法で、透過率を分光光度計を用いて測定したところ、膜厚は709nmであり、193nmにおける分光透過率は3.5%であった(図3)。また、同じく、分光光度計を用いて測定した膜の反射率、透過率、膜厚から屈折率(n)を計算したところ、屈折率(n)の値は2.36であり、膜厚709nmにおいて193nmの波長の光の位相を180°シフトさせるのに十分であることを確認した。さらに、検査光波長(364nm)における分光透過率を同様にして測定したところ28.1%

であった。

【0099】作製したハーフトーン位相シフター膜について、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率は、19%であった。この測定は、X線光電子分光法(XPS)により行った。また、作製したハーフトーン位相シフター膜について、同じくXPSを用いて測定したところ、膜中の珪素とパラジウム窒素の含量は、56原子%であった。さらに、作製したハーフトーン位相シフター膜について、同じくXPSを用いて測定したところ、膜中の珪素、パラジウム、窒素の各含有量はそれぞれ、45原子%、11原子%、43原子%であった。以上の結果を表1に示す。

【0100】

【表1】

膜組成	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
Si (原子%)	45	37	41	37	SiN	SiN	PdSiN	PdSiN	PdSiN
Pd (原子%)	11	9	4	4			42	36	39
V (原子%)	0	0	10	9			2	35	2
N (原子%)	43	15	44	12			0	0	27
O (原子%)	0	37	0	38			56	9	33
H (原子%)	0	0	0	0			0	20	0
Si+Pd含量 (原子%)	56	46	45	41			0	0	0
Pd/(Si+Pd) (%)	19	19	8	8			44	71	39
透過率(%) (at193nm)	3.5	9.1	4.1	6.0	14.3	1.89	4.5	49	4.9
透過率(%) (at364nm)	28.1	36.2	36.1	39.8	76.6	62.3	11	0	1.0
ターゲット	Si, Pd	Si, Pd	Si, Pd, V	Si, Pd, V	Si	Si	Si, Pd	Si, Pd	Si, Pd, V
ターゲット中の Pd/(Si+Pd) (%)	20	20	8	8			7.7	48	4.9
スパッタガス	Ar:N ₂ 1:4	Ar:N ₂ :O ₂ 10:37:3	Ar:N ₂ 1:4	Ar:N ₂ :O ₂ 10:38:2	Ar:N ₂ 1:4	Ar:N ₂ 4:1	Ar:N ₂ 1:4	Ar:N ₂ :O ₂ 5:5:1	Ar:N ₂ 1:3
エッチングガス	Cl ₂	Cl ₂	Cl ₂	Cl ₂			Cl ₂	Cl ₂	Cl ₂

【0101】作製したハーフトーン位相シフター膜の化学的耐久性については、酸への浸漬及び浸漬前後の膜質変化により評価した。膜厚が709Åのストロム 193 nmにおける分光透過率が3.5%であった上記ハーフトーン位相シフター膜を、90℃～100℃に加熱した熱濃硫酸へ120分間浸漬した後に、上記と同様に測定したところ、膜厚は697Åのストロム 193 nmにおける分光透過率は3.7%であり、酸への浸漬によってもたらされる位相シフト角のずれは3°以内と十分な熱濃硫酸に対する耐性を有していた。同様に、過酸化水素

水と硫酸とを1対4の割合で混合した過水硫酸溶液に、120℃で120分間浸漬した場合についても、十分な薬液耐性を有していることを確認した。

【0102】作製したハーフトーン位相シフター膜の光照射耐性に関しては、193 nmに発振波長を有するAr Fエキシマレーザを照射し、照射前後における膜の透過率、屈折率、膜厚を評価した。その結果、単パルス当たりの照射エネルギー密度が1 mJ/cm²であるAr Fエキシマレーザを10⁷パルス照射した前後において、透過率、屈折率、膜厚に有意な変化は見られず、ハ

ーフトーン位相シフター膜としてその特性は非常に安定していた。

【0103】作製したーフトーン位相シフター膜のエッチングは、反応性イオンエッチングにより行った。この際、エッチングガスとして塩素ガスを用いた。この結果、石英基板に対して約3.0倍のエッチング選択比を有しながら良好にエッチングできることを確認した。また、膜構造がアモルファスであるため、エッチングパターンの側壁も滑らかであった。

【0104】以上の実施例1に示したごとく、ーフトーン位相シフター膜として良好な膜質と、光学特性を兼ね備えた薄膜の作製が容易に可能であった。

【0105】なお、比較のため、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率が10%未満のものでは、検査光波長における分光透過率が40%を超えてしまった(比較例3参照)。

【0106】実施例2

実施例2では、珪素とパラジウムからなる複合スパッタターゲットを用い、ArとN₂とO₂とを流量比にして約10対37対3の割合で混合したガスをスパッタガスとして用いて、直流スパッタ成膜によって石英基板上に半透明膜(ーフトーン位相シフター膜)を形成した。スパッタガスの導入条件は、混合ガスの総導入量を30SCCMとした上で、排気ポンプ直上の圧力調整器にてスパッタ時の装置内圧力が3mTorrとなるように設定した。このとき、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率が約20%となるようにターゲット中のパラジウム量を調整した。具体的には、[ターゲット中のパラジウムの原子%+ターゲット中の珪素の原子%]に対する[ターゲット中のパラジウムの原子%]の比率を20%とした

【0107】このようにして石英基板上に作製したーフトーン位相シフター膜について、膜厚を触針法で、透過率を分光光度計を用いて測定したところ、膜厚は1127Åであり、193nmにおける分光透過率は9.1%であった。また、同じく、分光光度計を用いて測定した膜の反射率、透過率、膜厚から屈折率(n)を計算したところ、屈折率(n)の値は1.88であり、膜厚1127Åにおいて193nmの波長の光の位相を180°シフトさせるのに十分であることを確認した。さらに、検査光波長(364nm)における分光透過率を同様にして測定したところ36.2%であった。

【0108】作製したーフトーン位相シフター膜について、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率は、19%であった。また、膜中の珪素とパラジウム窒素の含量は、46原子%であり、膜中の珪素、パラジウムの

各含有量はそれぞれ、37原子%、9原子%であった。

また、作製したーフトーン位相シフター膜について、同じくXPSを用いて測定したところ、膜中の窒素の含有量は15原子%で、酸素の含有量は37原子%であった(図4)。なお、図4は、XPSを用いて測定した、深さ方向の組成分析結果を示す図であり、横軸はスパッタリング時間(分)、縦軸は含有量(原子%)をそれぞれ示す。以上の結果を表1に示す。

【0109】作製したーフトーン位相シフター膜の化学的耐久性については、実施例1と同様に酸への浸漬前後の膜質、及び光学特性の変化により評価した。その結果、熱濃硫酸及び過水硫酸への浸漬前後における位相シフト角のずれはいずれも2°以下であり、かつ透過率の変化も0.1%以下であり、非常に良好な薬液耐性を有していることを確認した。

【0110】作製したーフトーン位相シフター膜の光照射耐性に関しては、実施例1と同様に193nmに発振波長を有し、単パルス当たりの照射エネルギー密度が1mJ/cm²であるArFエキシマレーザを10⁷パルス照射した前後において、透過率、屈折率、膜厚の変化を測定したが、測定値に有意差は見られず、ーフトーン位相シフター膜としてその特性は非常に安定していた。

【0111】作製したーフトーン位相シフター膜のエッチングは、実施例1と同様に反応性イオンエッチングにより行った。この際、エッチングガスとして塩素ガスを用いた。この結果、石英基板に対して約2.5倍のエッチング選択比を有しながら良好にエッチングできることを確認した。また、膜構造がアモルファスであるため、エッチングパターンの側壁も滑らかであった。

【0112】以上の実施例2に示したごとく、ーフトーン位相シフター膜として良好な膜質と、光学特性を兼ね備えた薄膜の作製が容易に可能であった。

【0113】なお、実施例2では、膜中に酸素を導入することで、露光波長域における透過率の向上が図られており、膜中の窒素的作用により高屈折率を維持している。ここで、膜中に適当な量のPdを導入することで光吸収特性と光透過特性とをバランス良く制御している。

【0114】なお、比較のため、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率が40%を超えるものでは、露光波長における分光透過率が3%未満となった(比較例4参照)。

【0115】実施例3

実施例3では、珪素とパラジウムとバナジウムからなる複合スパッタターゲットを用い、ArとN₂とを流量比にして約1対4の割合で混合したガスをスパッタガスとして用いて、直流スパッタ成膜によって石英基板上に半透明膜(ーフトーン位相シフター膜)を形成した。スパッタガスの導入条件は、混合ガスの総導入量を30S

CCMとした上で、排気ポンプ直上の圧力調整器にてスパッタ時の装置内圧力が3mTorrとなるように設定した。なお、[ターゲット中のパラジウムの原子%+ターゲット中の珪素の原子%]に対する[ターゲット中のパラジウムの原子%]の比率は8%とした。

【0116】このようにして石英基板上に作製したハーフトーン位相シフター膜について、膜厚を触針法で、透過率を分光光度計を用いて測定したところ、膜厚は697nmであり、193nmにおける分光透過率は4.1%であった。また、同じく、分光光度計を用いて測定した膜の反射率、透過率、膜厚から屈折率(n)を計算したところ、屈折率(n)の値は2.41であり、膜厚697nmにおいて193nmの波長の光の位相を180°シフトさせるのに十分であることを確認した。さらに、検査光波長(364nm)における分光透過率を同様に測定したところ36.1%であった。

【0117】作製したハーフトーン位相シフター膜について、X線光電子分光法(XPS)を用いて測定したところ、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率は、8%であり、また、膜中の珪素とパラジウム窒素の含量は、45原子%であった。また、作製したハーフトーン位相シフター膜について、同じくXPSを用いて測定したところ、膜中の珪素、パラジウム、バナジウム、窒素の各含有量はそれぞれ、41原子%、4原子%、10原子%、44原子%であった。以上の結果を表1に示す。

【0118】作製したハーフトーン位相シフター膜の化学的耐久性については、実施例1と同様に酸への浸漬前後の膜質、及び光学特性の変化により評価した。その結果、熱濃硫酸及び過水硫酸への浸漬前後における位相シフト角のずれはいずれも1.5°以下であり、かつ透過率の変化も0.2%以下であり、十分な薬液耐性を有していることを確認した。

【0119】作製したハーフトーン位相シフター膜の光照射耐性に関しては、実施例1と同様に193nmに発振波長を有し、単パルス当たりの照射エネルギー密度が1mJ/cm²であるArFエキシマレーザを10⁷パルス照射した前後において、透過率、屈折率、膜厚の変化を測定したが、測定値に有意差は見られず、ハーフトーン位相シフター膜としてその特性は非常に安定していた。

【0120】作製したハーフトーン位相シフター膜のエッチングは、実施例1と同様に反応性イオンエッチングにより行った。この際、エッチングガスとして塩素ガスをを用いた。この結果、石英基板に対して約8.0倍のエッチング選択比を有しながら良好にエッチングできることを確認した。また、膜構造がアモルファスであるため、エッチングパターンの側壁も滑らかであった。

【0121】以上の実施例3に示したごとく、4元素と

することで石英基板に対するエッチング選択比が大きくなり、ハーフトーン位相シフター膜として良好な膜質と、加工性を兼ね備えた薄膜の作製が容易に可能であった。

【0122】比較のため、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率が、5%未満のものでは、検査光波長における分光透過率が40%を超えてしまった(比較例5参照)。

【0123】実施例4

実施例4では、珪素とパラジウムとバナジウムからなる複合スパッタターゲットを用い、ArとN₂とO₂とを流量比にして約10対38対2の割合で混合したガスをスパッタガスとして用いて、直流スパッタ成膜によって石英基板上に半透明膜(ハーフトーン位相シフター膜)を形成した。スパッタガスの導入条件は、混合ガスの総導入量を30SCCMとした上で、排気ポンプ直上の圧力調整器にてスパッタ時の装置内圧力が3mTorrとなるように設定した。なお、[ターゲット中のパラジウムの原子%+ターゲット中の珪素の原子%]に対する[ターゲット中のパラジウムの原子%]の比率は8%とした。

【0124】このようにして石英基板上に作製したハーフトーン位相シフター膜について、膜厚を触針法で、透過率を分光光度計を用いて測定したところ、膜厚は1006nmであり、193nmにおける分光透過率は6.0%であった(図5)。また、同じく、分光光度計を用いて測定した膜の反射率、透過率、膜厚から屈折率(n)を計算したところ、屈折率(n)の値は1.99であり、膜厚1006nmにおいて193nmの波長の光の位相を180°シフトさせるのに十分であることを確認した。さらに、検査光波長(364nm)における分光透過率を同様に測定したところ39.8%であった。

【0125】作製したハーフトーン位相シフター膜について、X線光電子分光法(XPS)を用いて測定したところ、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率は、8%であり、また、膜中の珪素とパラジウム窒素の含量は、41原子%であった。また、作製したハーフトーン位相シフター膜について、同じくXPSを用いて測定したところ、膜中の珪素、パラジウム、バナジウム、窒素、酸素の各含有量はそれぞれ、37原子%、4原子%、9原子%、12原子%、38原子%であった。以上の結果を表1に示す。

【0126】作製したハーフトーン位相シフター膜の化学的耐久性については、実施例1と同様に酸への浸漬前後の膜質、及び光学特性の変化により評価した。その結果、熱濃硫酸及び過水硫酸への浸漬前後における位相シフト角のずれはいずれも1°以下であり、かつ透過率の

変化も0.1%以下であり、十分な薬液耐性を有していることを確認した。

【0127】作製したハーフトーン位相シフター膜の光照射耐性に関しては、実施例1と同様に193nmに発振波長を有し、単パルス当たりの照射エネルギー密度が1mJ/cm²であるArFエキシマレーザを10⁷パルス照射した前後において、透過率、屈折率、膜厚の変化を測定したが、測定値に有意差は見られず、ハーフトーン位相シフター膜としてその特性は非常に安定していた。

【0128】作製したハーフトーン位相シフター膜のエッチングは、実施例1と同様に反応性イオンエッチングにより行った。この際、エッチングガスとして塩素ガスを用いた。この結果、石英基板に対して約5.1倍のエッチング選択比を有しながら良好にエッチングできることを確認した。また、膜構造がアモルファスであるため、エッチングパターンの側壁も滑らかであった。

【0129】以上の実施例4に示したごとく、5元素とすることで特に優れた薬液耐性と石英基板に対する良好なエッチング選択比が得られ、ハーフトーン位相シフター膜として良好な膜質と、加工性を兼ね備えた薄膜の作製が容易に可能であった。

【0130】比較のため、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率が40%を超えるものでは、露光波長における分光透過率が3%未満となった。

【0131】実施例5

バナジウムの代わりに、タングステン、モリブデン、チタニウム、ニオブ、ジルコニウム、ハフニウム、を用い、ターゲット組成及びガス組成を適宜調整したこと以外は実施例3~4と同様にして評価を行った。その結果、実施例3~4と同様に、ハーフトーン位相シフター膜として良好な膜質と、光学特性を兼ね備えた薄膜の作製が容易に可能であることを確認した。

【0132】比較例1

比較例1では、珪素からなるスパッタターゲットを用い、ArとN₂とを流量比にして約1対4の割合で混合したガスをスパッタガスとして用いて、直流スパッタ成膜によって石英基板上に半透明膜（ハーフトーン位相シフター膜）を形成した。スパッタガスの導入条件は、混合ガスの総導入量を30SCCMとした上で、排気ポンプ直上の圧力調整器にてスパッタ時の装置内圧力が3mTorrとなるように設定した。

【0133】このようにして石英基板上に作製したハーフトーン位相シフター膜について、膜厚を触針法で、透過率を分光光度計を用いて測定したところ、膜厚は607nmであり、193nmにおける分光透過率は14.3%であった（図6）。また、同じく、分光光度計を用いて測定した膜の反射率、透過率、膜厚から屈折率（n）を計算したところ、屈折率（n）の値は2.6

3であり、膜厚607nmにおいて193nmの波長の光の位相を180°シフトさせるのに十分であることを確認した。しかしながら、検査光波長（364nm）における分光透過率を同様にして測定したところ76.6%であり、検査可能な透過率の上限を大きく越えていた。

【0134】比較例2

比較例2では、珪素からなるスパッタターゲットを用い、ArとN₂とを流量比にして約4対1の割合で混合したガスをスパッタガスとして用いて、直流スパッタ成膜によって石英基板上に半透明膜（ハーフトーン位相シフター膜）を形成した。スパッタガスの導入条件は、混合ガスの総導入量を30SCCMとした上で、排気ポンプ直上の圧力調整器にてスパッタ時の装置内圧力が3mTorrとなるように設定した。

【0135】このようにして石英基板上に作製したハーフトーン位相シフター膜について、膜厚を触針法で、透過率を分光光度計を用いて測定したところ、膜厚は784nmであり、193nmにおける分光透過率は1.89%であった（図6）。また、同じく、分光光度計を用いて測定した膜の反射率、透過率、膜厚から屈折率（n）を計算したところ、屈折率（n）の値は2.25であり、膜厚784nmにおいて193nmの波長の光の位相を180°シフトさせるのに十分であることを確認した。比較例2では、比較例1に記載のハーフトーン位相シフター膜の検査光波長における透過率を小さくするため、膜中の窒素量を小さくした。しかしながら、検査光波長（364nm）における分光透過率を上記と同様にして測定したところ62.3%であり、検査可能な透過率の上限を大きく越えていた。また、193nmにおける透過率はハーフトーン位相シフターとして適正な下限を下回った。

【0136】比較例3

比較例3では、珪素とパラジウムからなる複合スパッタターゲットを用い、ArとN₂とを流量比にして約1対4の割合で混合したガスをスパッタガスとして用いて、直流スパッタ成膜によって石英基板上に半透明膜（ハーフトーン位相シフター膜）を形成した。スパッタガスの導入条件は、混合ガスの総導入量を30SCCMとした上で、排気ポンプ直上の圧力調整器にてスパッタ時の装置内圧力が3mTorrとなるように設定した。このとき、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率が約4.5%となるようにターゲット中のパラジウム量を調整した。具体的には、[ターゲット中のパラジウムの原子%+ターゲット中の珪素の原子%]に対する[ターゲット中のパラジウムの原子%]の比率を7.7%とした。

【0137】このようにして石英基板上に作製したハーフトーン位相シフター膜について、膜厚を触針法で、透

過率を分光光度計を用いて測定したところ、膜厚は623ナノメートルであり、193nmにおける分光透過率は1%であった。また、同じく、分光光度計を用いて測定した膜の反射率、透過率、膜厚から屈折率(n)を計算したところ、屈折率(n)の値は2.55であり、膜厚623ナノメートルにおいて193nmの波長の光の位相を180°シフトさせるのに十分であることを確認した。しかしながら、検査光波長(364nm)における分光透過率を同様にして測定したところ68%であり、検査可能な透過率の上限を大きく越えていた。これは次に示す膜中のパラジウムの比率が10%未満だからである。

【0138】作製したハーフトーン位相シフター膜について、X線光電子分光法(XPS)を用いて測定したところ、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率は、4.5%であり、また、膜中の珪素とパラジウム窒素の含量は、44原子%であった。また、作製したハーフトーン位相シフター膜について、同じくXPSを用いて測定したところ、膜中の珪素、パラジウム、窒素の各含有量はそれぞれ、42原子%、2原子%、56原子%であった。以上の結果を表1に示す。

【0139】比較例4

比較例4では、珪素とパラジウムからなる複合スパッタターゲットを用い、ArとN₂とO₂とを流量比にして約5対5対1の割合で混合したガスをスパッタガスとして用いて、直流スパッタ成膜によって石英基板上に半透明膜(ハーフトーン位相シフター膜)を形成した。スパッタガスの導入条件は、混合ガスの総導入量を30SCCMとした上で、排気ポンプ直上の圧力調整器にてスパッタ時の装置内圧力が3mTorrとなるように設定した。このとき、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率が約50%となるようにターゲット中のパラジウム量を調整した。具体的には、[ターゲット中のパラジウムの原子%+ターゲット中の珪素の原子%]に対する[ターゲット中のパラジウムの原子%]の比率を49%とした。

【0140】このようにして石英基板上に作製したハーフトーン位相シフター膜について、膜厚を触針法で、透過率を分光光度計を用いて測定したところ、膜厚は919ナノメートルであり、193nmにおける分光透過率は0%であり、ハーフトーン位相シフター膜として機能し得ないものであった。これは次に示す膜中の珪素とパラジウムの含量が67原子%を超え、また、膜中のパラジウムの比率が40%を超えるからである。なお、同じく、分光光度計を用いて測定した膜の反射率、透過率、膜厚から屈折率(n)を計算したところ、屈折率(n)の値は2.05であり、膜厚919ナノメートルにおいて193nmの波長の光の位相を180°シフトさせるのに

に十分であることを確認した。また、検査光波長(364nm)における分光透過率を同様にして測定したところ0.8%であった。

【0141】作製したハーフトーン位相シフター膜について、X線光電子分光法(XPS)を用いて測定したところ、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率は、49%であり、また、膜中の珪素とパラジウム窒素の含量は、71原子%であった。また、作製したハーフトーン位相シフター膜について、同じくXPSを用いて測定したところ、膜中の珪素、パラジウム、窒素、酸素の各含有量はそれぞれ、36原子%、35子%、9原子%、20原子%であった。以上の結果を表1に示す。

【0142】比較例5

比較例5では、珪素とパラジウムとバナジウムからなる複合スパッタターゲットを用い、ArとN₂とを流量比にして約1対3の割合で混合したガスをスパッタガスとして用いて、直流スパッタ成膜によって石英基板上に半透明膜(ハーフトーン位相シフター膜)を形成した。スパッタガスの導入条件は、混合ガスの総導入量を30SCCMとした上で、排気ポンプ直上の圧力調整器にてスパッタ時の装置内圧力が3mTorrとなるように設定した。なお、[ターゲット中のパラジウムの原子%+ターゲット中の珪素の原子%]に対する[ターゲット中のパラジウムの原子%]の比率を4.9%とした。

【0143】このようにして石英基板上に作製したハーフトーン位相シフター膜について、膜厚を触針法で、透過率を分光光度計を用いて測定したところ、膜厚は684ナノメートルであり、193nmにおける分光透過率は1.0%であり、露光波長における分光透過率が3%未満となって、ハーフトーン位相シフターとして適正な値を下回った。これは次に示す膜中のバナジウムの含有量が20原子%を超えるからである。なお、同じく、分光光度計を用いて測定した膜の反射率、透過率、膜厚から屈折率(n)を計算したところ、屈折率(n)の値は2.41であり、膜厚684ナノメートルにおいて193nmの波長の光の位相を180°シフトさせるのに十分であることを確認した。また、検査光波長(364nm)における分光透過率を同様にして測定したところ49%であり、検査可能な透過率の上限を越えていた。これは次に示す膜中のパラジウムの比率が5%未満であるためである。

【0144】作製したハーフトーン位相シフター膜について、X線光電子分光法(XPS)を用いて測定したところ、[膜中のパラジウムの原子%+膜中の珪素の原子%]に対する[膜中のパラジウムの原子%]の比率は、4.9%であり、また、膜中の珪素とパラジウム窒素の含量は、39原子%であった。また、作製したハーフトーン位相シフター膜について、同じくXPSを用いて測定したところ、膜中の珪素、パラジウム、バナジウム、

窒素の各含有量はそれぞれ、39原子%、2子%、27原子%、33原子%であった。以上の結果を表1に示す。

【0145】実施例6

実施例1～5で石英基板上にハーフトーン位相シフター膜（半透明膜）を形成して得られたハーフトーン型位相シフトマスクブランクを用い、ハーフトーン位相シフター膜（半透明膜）をパターンニングすることにより、ハーフトーン型位相シフトマスクを作製した。これらのハーフトーン型位相シフトマスクを使用して、露光光として

ArFエキシマレーザー（193nm）用い、半導体ウエハ等の被転写体に対し、露光・現像などのパターン転写処理を行ったところ、いずれの場合も微細パターンが良好に転写された半導体素子などの半導体装置を得ることができた。

【0146】以上実施例をあげて本発明を説明したが、上記で示した実施例は本発明を具体化する一例であり、その条件及び実施内容によって本発明を制限するものではない。

【0147】例えば、実施例において、直流スパッタを実施するためには、スパッタターゲットがある程度の導電性を有することが必要条件であるが、ターゲットを構成する材料が半絶縁体、あるいは不導体（非導電体）のように直流放電が難しい場合には、最終的に形成された膜のハーフトーン位相シフターとしての特性に支障のない範囲で、ターゲットに導電性を付与するような材料、例えば硼素などを若干量添加してもよい。逆に、ターゲット材料が優れた導電性を有する有するような場合には、放電と膜特性を阻害しない範囲で、絶縁体、半導体材料をターゲットに添加してもよい。放電方式に関しては、直流放電方式以外にも、プラズマ放電がターゲットの導電性に影響されにくい高周波放電方式や、交流放電方式を用いることも実質的に可能である。ただし、いずれの場合においても、所望する膜を作製するにあたり膜中の欠陥を極力低減させることが重要である。

【0148】また、スパッタに用いるガスとしては、実施例で示した物質及び混合比率に限定されるものではなく、例えば、Arの代わりにXeガスやHeガスを、N₂の代わりにNH₃、N₂O、NO₂、NOなどの窒素を含むガスを、あるいは、これらの成分を含むガスを適宜選

【0149】さらに、位相シフター膜のエッチングは、実施例で示した方法に限定されず、エッチング方式や、

【図1】



エッチングガス、さらには詳細なエッチング条件等を最適に選択設定できる。

【0150】また、透明基板として、石英基板の代わりに、蛍石、その他各種ガラス基板（例えば、フッリン酸系ガラス、フッホウ酸系ガラス等）などを用いてもよい。

【0151】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、ハーフトーン型位相シフトマスク及びその素材としての位相シフトマスクブランクとしての要求特性を全て満たすことが可能となる。すなわち、本発明における半透明膜（ハーフトーン位相シフター膜）は、248nm又は193nm等の露光波長に対して所望の透過率や屈折率を有する。したがって、基本的に露光光の短波長化に対応できる。また、本発明における半透明膜は、検査光波長に対して所望の透過率を有する。したがって、信頼性の高い検査を行うことが可能な実用に適したマスクを作製できる。さらに、本発明における半透明膜は、高エネルギーの短波長光に対して安定であり、かつ、マスク製造プロセスにおいて使用される薬品に対しても十分な耐性を有し、膜中の欠陥が少なく、微細加工性に優れる。したがって、露光光の短波長化に対応した優れた位相シフトマスクを高い量産性の下で容易に提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ハーフトーン型位相シフトマスクブランクを示す模式的断面図である。

【図2】ハーフトーン型位相シフトマスクを示す模式的断面図である。

【図3】実施例1における半透明膜の紫外から可視光領域における分光透過率を示す図である。

【図4】実施例2における半透明膜について、XPSを用いて測定した、深さ方向組成分析結果を示す図である。

【図5】実施例4における半透明膜の紫外から可視光領域における分光透過率を示す図である。

【図6】比較例1及び比較例2における半透明膜の紫外から可視光領域における分光透過率を示す図である。

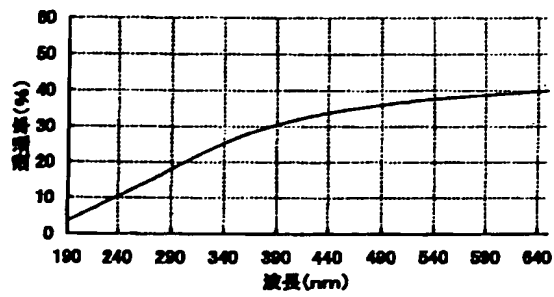
【符号の説明】

- 1 透明性基板
- 2 半透明膜（ハーフトーン位相シフター膜）
- 3 位相シフター部
- 4 非パターン部

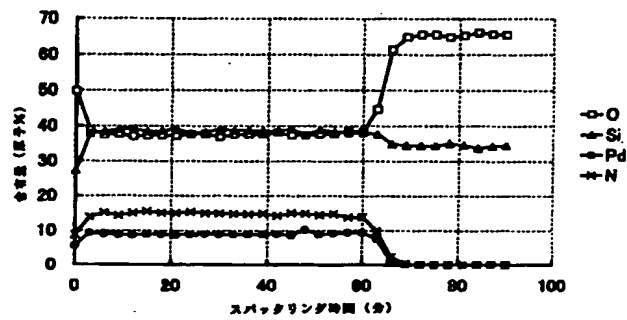
【図2】



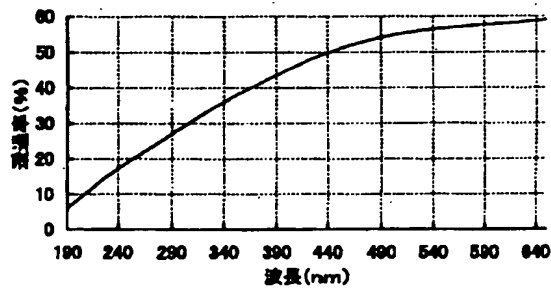
【図3】



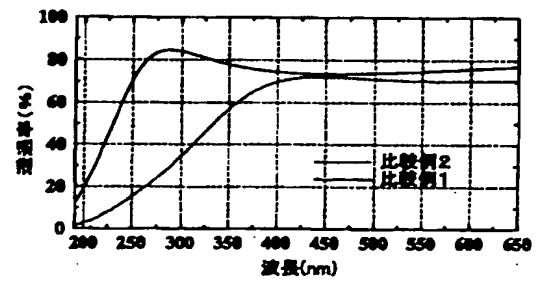
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 竹内 恵
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー
ヤ株式会社内

Fターム(参考) 2H095 BB03